Beitrag

zur

chemischen Kenntniss einiger paläolithischer Gesteine

des

Fichtelgebirges.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

Eduard v. Raumer

aus Erlangen.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0152

Beitrag

zur

chemischen Kenntniss einiger paläolithischer Gesteine

des

Fichtelgebirges.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

von

Eduard v. Raumer

aus Erlangen.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Diesen meinen verehrten Lehrern sage ich hiemit meinen Dank für ihren Rath und ihre Unterstützung, die sie mir bei der Durchführung meiner Arbeit zu Theil werden liessen.

Die palaeolithischen Kalke sind im Ganzen noch wenig der chemischen Untersuchung unterworfen worden. Ueber Silurkalke sind zwar eine Anzahl Arbeiten vorhanden, die sich hauptsächlich auf den Silur Böhmens und Norwegens beziehen; Devonkalke sind nur sehr wenig bearbeitet worden. So konnte ich nur die geognostische Beschreibung des Fichtelgebirges von Oberbergrath Prof. Dr. Gümbel benützen, dem die endgiltige Einreihung der bearbeiteten Kalke in das geologische System zu verdanken ist.

Als vergleichendes Material hatte ich eine Arbeit des Herrn Dr. Laible über Silurgesteine Norwegens und Böhmens zur Verfügung, in welcher zugleich die noch vorhandenen Arbeiten über dasselbe Gebiet mir in kurzen Abrissen zugänglich gemacht waren.

In der Umgebung von Hof, vorzüglich im Westen nach der böhmischen Grenze zu, finden sich zahlreiche Aufschlüsse in einem hell- bis dunkelgrauen oder rothen Kalk von krystallinischer, feinkörniger, sehr gleichmässiger Structur und besonderer Festigkeit. Diese Kalke wurden früher theilweise zu Marmorarbeiten im Zuchthause zu St. Georgen verschliffen, jetzt liefern sie nur noch Baumaterial für die nächste Umgebung und zum Theil sehr guten Kalk für die Kalkbrennereien.

Die Hauptaufschlüsse finden sich bei den Dörfern Leimitz, Kirchgattendorf, Trogenau und Regnitzlosau.

Die von mir bereits analysirten Gesteine sind aus den Brüchen von Kirchgattendorf und Trogenau.

Ueber ihre Stellung in der geologischen Schichtenreihe war man lange nicht im Klaren. Die geringe Anzahl charakteristischer Versteinerungen in den Kalken selbst und das noch seltenere Auftreten derselben in den Nebengesteinen hatten eine genaue Bestimmung ihres Alters erschwert.

Ausserdem sind die Schichten dieser Gegend so mannigfaltigen Hebungen, Faltungen, ja selbst Ueberkippungen unterworfen gewesen, dass die Lagerung eine sehr verworrene und schwer zu enträthseln war.

Graf von Münster, der allmählig eine ziemliche Anzahl von Versteinerungen aus jenen Gegenden gesammelt hatte, schied bereits die hellfarbigen Kalke von Gattendorf und Trogenau von den

schwarzen Trogenauer Kalken und theilte jene der cambrischen Reihe zu, die letzteren erkannte er richtig als zur Culmformation gehörig. Murchison und Sedgwick stellten dagegen die hellfarbigen zur devonischen Reihe. Erst Gümbel stellte in mehreren Abhandlungen die Zugehörigkeit der hellgrauen und rothen Kalke zur oberdevonischen Reihe fest und wies die Identität mit den oberdevonischen Schichten anderer Gegenden klar nach.

S. Gümbel, geogn. Beschr. d. Fichtelgeb. 1879, S. 486: „Jetzt besteht kein Zweifel mehr darüber, dass die ganze Schichtenreihe, welcher die Kalklagen angehören, der oberdevonischen Stufe, den sogen. Cypridinensschichten angehört und dass unser Klymenien- und Orthoceratitenkalk ganz genau dem Kramenzelkalk von Nassau und dem rheinischen Gebirge entspricht.“

Die schwarzen Kalke auf der Höhe zwischen Gattendorf und Trogenau gehören jedoch, sowohl ihrer ganzen Lagerung nach gemeinschaftlich mit den dort auftretenden Schiefern, die den Lehestener Dachschiefern entsprechen, aber nur spärlich vertreten sind und in einer Ausbildung, die sie zu technischen Zwecken unbrauchbar macht, als auch ihrem palaeontologischen Charakter nach zu der unteren Kulmstufe.

Um eine allgemeine Uebersicht der Lagerungsverhältnisse der untersuchten Gesteine zu erhalten, gebe ich hier die von Gümbel S. 488 aufgestellte Folge der Schichten der Oberdevonstufe des Fichtelgebirges wieder:

Hangendes: Bergkalk und Lehestener Dachschiefer mit Lyditschichten der Kulmformation.

Oberdevonstufe.
1. Oberste Cypridinenschiefer;
2. Obere Reihe der Knollenkalke — obere Cypridinen- und Klymenienkalke;
3. Pflanzengrauwacke mit Quarzadern;
4. Untere Reihe der Knollenkalke — untere Cypridinen- und Klymenienkalke und Orthoceratitenkalk;
5. Griffelförmig brechender, meist hellgrünlich grauer oder röthlicher Thonschiefer und Wetzsteinschichten, stellenweise Tuff- und Schalsteinlagen.

Liegendes: Mitteldevonstufe.

Zur Analyse kamen aus diesen Schichten:

1. Schwarzer Kalk von Trogenau,
2. schiefrige Zwischenlagen im schwarzen Kalk von Trogenau,
3. rother Kalk von Kirchgattendorf,
4. diesem scheinbar aufgelagert grauer Kalk von Kirchgattendorf.

Die Behandlung der Gesteine bei der Analyse war folgende:

Das feingepulverte und gebeutelte Material wurde zuerst mit einprocentiger Essigsäure in der Kälte behandelt. Ich liess durchschnittlich 24—36 Stunden in der Kälte stehen und filtrirte kalt ab. Diese Behandlung mit so verdünnter Essigsäure, die bisher noch wenig angewandt wurde, hatte das Angenehme, dass fast nur der kohlensaure Kalk entfernt wurde. Es gingen nur Spuren von Eisen und Thonerde in Lösung, die als Hydroxyde wahrscheinlich im Gestein enthalten waren. Ob die Kohlensäure auf das Eisen mit ausgedehnt werden darf, kann ich nicht bestimmen, da bei der geringen Menge des so gelösten Eisens die Schwankungen bei der Kohlensäurebestimmung sowohl das eine als das andere zuliessen. Kieselsäure wurde in diesen essigsauren Lösungen nicht gefunden.

Die Wichtigkeit dieser Erfahrung ist meiner Ansicht nach nicht zu unterschätzen und ist die Anwendung verdünnter Essigsäure für alle Gesteinsanalysen, sowohl vollständige als auch Pauschanalysen, bei denen nur die Löslichkeit und Unlöslichkeit in verdünnter Säure in Betracht kommt, zu empfehlen. Die bisher übliche Methode der Behandlung mit verdünnter Salzsäure liefert wenigstens in Fällen, bei denen auf irgend welche Silicatformel reflectirt werden soll, durchaus keine genauen Anhaltspunkte, während ich auf diese Weise die Carbonate fast rein von den beigemengten Silicaten, der Kieselsäure und den übrigen Zersetzungsproducten der Gesteine, trennen konnte.

Den unlöslichen Rückstand liess ich mit zehnprocentiger Salzsäure kochen. Bei der Behandlung mit den einzelnen Säuren wurde bei allen Analysen möglichst die gleiche Zeit eingehalten, um immer annähernd die gleichen Zersetzungsstadien in Lösung zu bekommen.

Weiter wurde mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen und schliesslich rauchende Flusssäure angewendet. Bei der letzteren Behandlung bestand die Hauptmasse aus Quarz, der als Fluorsilicium verflüchtigt und aus der Differenz berechnet wurde.

Die Analyse der einzelnen Lösungen wurde im Allgemeinen folgendermassen ausgeführt:

Die Kieselsäure wurde in den einzelnen Lösungen durch Eindampfen auf dem Wasserbad und schliesslich zur Staubtrockne, Ansäuren des eingedampften Rückstandes mit concentrirter Salzsäure, Aufnehmen mit Wasser und Abfiltriren der rein ausgeschiedenen Kieselsäure bestimmt.

In dem Filtrate wurden Eisen und Thonerde mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt, nachdem mit einigen Tropfen Salpetersäure alles Eisen oxydirt war. Der Niederschlag musste meist nochmals gelöst und zum zweitenmal gefällt werden, um den in alkalischer Lösung sich ausscheidenden kohlensauren Kalk zu entfernen, es war dies vorzüglich in den kalkreichen essigsauren Lösungen nöthig.

Da ich nach der qualitativen Vorprüfung auf Mangan nicht Rücksicht zu nehmen hatte, konnte ich diese Art der Abscheidung des Eisens und der Thonerde bei allen Analysen anwenden. Bei den rothen Kalken jedoch, in denen ich nach der Vorprüfung am ersten noch Mangan vermuthen konnte, trennte ich Thonerde und Eisen als basisch essigsaure Salze und versetzte das Filtrat mit Schwefelammonium, erhielt aber keine Manganausscheidung.

War die Menge der Hydroxyde gross genug, so wurde Eisen und Thonerde in den einzelnen Lösungen durch Titriren mit Chamäleon getrennt, bei geringen Mengen wurde die Trennung schliesslich in einer Pauschanalyse vorgenommen.

Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammoniak bei Zusatz von Chlorammonium in ammoniakalischer Lösung gefällt und als Oxid gewogen.

Wenn man keine zu grossen Mengen Kalksalze hat und vorsichtig bei grossem Ueberschuss von Ammonium-Salzen und längerem Stehenlassen bei etwa 40 ° C. arbeitet, ist nach meiner Erfahrung eine doppelte Fällung unnöthig. Ich habe wenigstens nie im Filtrate nach der zweiten Fällung Magnesia gefunden.

Die Magnesia wurde im halben Filtrate von der Kalkfällung bestimmt und zwar mit phosphorsaurem Natron in ammoniakalischer Lösung gefällt als phosphorsaure Magnesia und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen und daraus als Oxyd berechnet.

Zur Bestimmung der Alkalien und Trennung von Magnesia wurden folgende Methoden angewendet:

1. Die Chloride wurden mit zu dem Zweck frisch gefälltem Quecksilberoxyd geglüht und die Magnesia als $Mg(OH)_2$ abfiltrirt.
2. Aus schwefelsaurer Lösung wurde mit Barythydrat gefällt, SO_4Ba und $Mg(OH)_2$ abfiltrirt und im Filtrate das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt.
3. Nach Entfernung der Ammoniaksalze durch gelindes Glühen setzte ich einige Krystalle Oxalsäure zu den Chloriden und glühte von Neuem; wiederholt man diese Manipulation, so geht das Magnesiumchlorid vollständig in Oxyd über.

Obgleich ich alle diese Reactionen bei jeder einzelnen Analyse mehrmals vornahm, war die Trennung der Magnesia keine vollständige, da immer etwas Magnesiahydrat in Lösung ging, das schliesslich bestimmt und von dem gefundenen Alkali substrahirt wurde.

Die Trennung der Alkalien wurde mit Platinchlorid vorgenommen.

Die Kohlensäure wurde nach Bunsen bestimmt.

Die Wasserbestimmung wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumröhrchen ausgeführt.

Bei den Schiefern, die sehr reich an organischer Substanz sind, wurde auch eine Bestimmung des Kohlenstoffes ausgeführt und zwar in folgender Weise:

Ich entfernte mit verdünnter Salzsäure zuerst die Carbonate und verbrannte den Rückstand ebenfalls im Sauerstoffstrome. Die Kohlensäure wurde im Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen und schliesslich auf Kohlenstoff berechnet.

Die beiliegenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Analysen.

Es wurden in den Tabellen dem Zweck der Arbeit entsprechend in der Rubrik I die Menge der angewandten Substanz und die absoluten Gewichte der in den einzelnen Lösungen gefundenen Säuren und Basen angegeben.

In der zweiten Spalte sind die Procentgewichte für die einzelnen Lösungen, in der dritten die Procentgewichte der Pauschanalyse enthalten.

Eine vierte und fünfte Reihe gibt das Verhältniss der Atomgewichtsprocente und zwar in IV für jede einzelne Lösung besonders auf 100 berechnet, in V die sämmtlichen Silicate getrennt von den Carbonaten.

Es hatte diese Berechnung zum Zweck, eine leichte Uebersicht des Verhältnisses der Säuren und Basen zu erlangen. Während man früher meist das Sauerstoffverhältniss der Säuren und Basen berechnete und daraus auf die Art der Verbindung schloss, ob z. B. ein saures, neutrales oder basisches Silicat vorlag, schlug Professor Nies in Hohenheim vor, auf Atomgewichtsprocente zu berechnen, die das Verhältniss der Säuren und Basen fast ebenso übersichtlich vor Augen führen und andrerseits den Vortheil gewähren, bei etwaiger Aufstellung einer Formel für die analysirte Verbindung die Handhabung des Stoffes zu erleichtern.

Trogenauer Schiefer.

Substanz 1,3190 gelöst in		Absol. Gew.	Proc.-Gew.	Pausch-analyse in Procenten		Atomgewichts-procente für die Einzeln-Lösungen		Atomgew.-proc. f. d. Summe d. Silicate
Essigsäure 1%ig	Fe_2O_3	0,0026	0,197	SiO_2	26,973	CaO	49,99	—
	Al_2O_3	Spuren	Spuren	Fe_2O_3	3,512	MgO	—	—
	CaO	0,2595	19,749	Al_2O_3	17,644	CO_2	49,99	—
	MgO	Spuren	Spuren	CaO	20,361	S	99,98	18,34 H_2O
	CO_2	0,2046	15,517	MgO	3,170	SiO_2	29,313	49,33
	Summa	0,4667	35,463	Na_2O	4,865	Fe_2O_3	9,424	1,90
				K_2O	2,605	Al_2O_3	30,271	16,15
in HCl 10%ig	SiO_2	0,0386	2,926	CO_2	15,517	CaO	2,795	0,95
	Fe_2O_3	0,0331	2,515	H_2O	3,486	MgO	20,287	7,50
	Al_2O_3	0,0683	5,171	C	2,272	Na_2O	4,073	7,41
	CaO	0,0035	0,265	SO_3	0,411	K_2O	3,833	0,19
	MgO	0,0178	1,348	Summa	100,816	Summa	99,996	101,77
	Na_2O	0,0056	0,424					
	K_2O	0,0080	0,606					
	Summa	0,1749	13,255					
Aufschluss mit H_2SO_4	Fe_2O_3	0,0060	0,457			Fe_2O_3	1,25	
	Al_2O_3	0,1563	11,847			Al_2O_3	53,65	
	CaO	0,0022	0,166			CaO	1,34	
	MgO	0,0150	1,141			MgO	13,09	
	Na_2O	0,0455	3,456			Na_2O	25,69	
	K_2O	0,0143	1,090			K_2O	5,28	
	Summa	0,2393	18,157			Summa	100,30	
Aufschluss mit HFl	SiO_2	0,3175	24,047			SiO_2	89,30	
	Fe_2O_3	0,0045	0,343			Fe_2O_3	0,39	
	Al_2O_3	0,0083	0,626			Al_2O_3	1,22	
	CaO	0,0024	0,181			CaO	0,61	
	MgO	0,0090	0,681			MgO	3,39	
	Na_2O	0,0130	0,985			Na_2O	3,17	
	K_2O	0,0120	0,909			K_2O	1,89	
	Summa	0,3667	27,772			Summa	99,97	
	SO_3	0,0054	0,411					
	H_2O	0,0459	3,426					
	C	0,0299	2,272					
	Summa	—	100,816					

Rother Kalk von Kirchgattendorf.

Substanz 8,5537 gelöst in		Absolutes Gewicht	Procent-Gewicht	Atomgew.-procente d. einzelnen Lösungen	Atomgewichts-procente der Silicate	
Essigsäure 1%ig	Fe_2O_3	0,0139	0,163	—	SiO_2	68,718
	Al_2O_3	0,0159	0,187	—	Fe_2O_3	5,520
	CaO	4,0627	47,493	49,62	Al_2O_3	15,862
	MgO	0,0089	0,105	0,15	CaO	2,855
	CO_2	3,2282	37,740	50,22	K_2O	0,888
7,3777 = 86,252%	Summa	7,3296	85,688	99,99	Na_2O	6,154
HCl 10%ig	SiO_2	0,0592	0,692	28,431	Summa	99,997
	Fe_2O_3	0,1162	1,359	20,588		
	Al_2O_3	0,1352	1,581	38,235		
	CaO	0,0250	0,292	12,745		
	MgO	—	—	—		
0,4042 = 4,725%	Summa	0,3356	3,924	99,999		
H_2SO_4	Fe_2O_3	0,0034	0,099	8,50		
	Al_2O_3	0,0572	0,669	90,95		
	CaO	0,0002	0,002	0,5		
	MgO	—	—	—		
0,0897 = 1,060%	Summa	0,0658	0,770	99,95		
HFl	SiO_2	0,5906	6,904	93,77		
	Fe_2O_3	0,0157	0,184	0,80		
	Al_2O_3	0,0654	0,765	5,40		
	CaO	Spuren	Spuren	Spuren		
	MgO	—	—	—		
	Summa	0,6717	7,853	99,97		
	K_2O	0,0118	0,139	—		
	Na_2O	0,0437	0,605	—		
	H_2O	0,1595	1,865	—		
	Summa	8,6177	100,844	—		

Trogenauer Kalk.

Substanz 0,913 gelöst in		Absol. Gewicht	Procent-Gewicht
1% Essigsäure	$(FeAl_2)O_6$	0,0040	0,438
	CaO	0,4712	51,613
	MgO	Spuren	Spuren
	CO_2	0,3688	40,484
	Summa	0,8440	92,535
HCl 10%ig	SiO_2	0,0095	1,040
	$(FeAl)_2O_6$	0,0053	0,584
	CaO	0,0020	0,219
	MgO	0,0064	0,695
	Summa	0,0232	2,538
H_2SO_4	$(FeAl)_2O_6$	0,0013	0,142
	CaO	0,0013	0,142
	Mgo	0,0006	0,070
	Summa	0,0032	0,354
HFl	SiO_2	0,0324	3,548
	$(FeAl)_2O_6$	0,0033	0,316
	CaO	0,0004	0,043
	MgO	Spuren	Spuren
	Summa	0,0361	3,952
	H_2O	0,0083	0,912
	Summa	0,9148	100,291

Gesammtanalyse in Procenten		Atomgewichtsprocente a. der Silicate	Atomgewichtsprocente b. der Carbonate
SiO_2	4,279	44,654	—
Fe_2O_3	0,471	1,886	—
Al_2O_3	0,930	5,660	—
CaO	51,709	4,402	49,99
MgO	0,705	11,943	—
KCl + NaCl	0,983	—	—
CO_2	40,484	—	49,99
H_2O	0,912	31,446	—
Summa	100,473	99,991	99,98

Grauer Kalk von Kirchgattendorf.

Substanz 3,2714 gelöst in		Absol. Gewicht	Procent-Gewicht	Atomgewichtsprocente a. der Carbonate		b. der Silicate
Essigsäure 1 %ig	$(FeAl)_2O_6$	0,0082	0,250	SiO_2	—	51,351
	CaO	1,7210	52,607	Fe_2O_3	—	4,054
	CO_2	1,3477	41,199	Al_2O_3	—	17,567
	Summa	3,0769	94,056	CaO	50,08	9,459
HCl 10 %ig	SiO_2	0,0072	0,220	CO_2	49,92	—
	$(FeAl)_2O_6$	0,0373	1,140	Na_2O	—	17,567
	CaO	0,0091	0,278	K_2O	—	—
	Summa	0,0536	1,638	Summa	100,00	99,998
	$(FeAl)_2O_6$	0,0135	0,412			
	CaO	0,0015	0,045			
	MgO	Spuren	Spuren			
	Summa	0,0150	0,457			
H_2SO_4	SiO_2	0,0678	2,069			
	$(FeAl)_2O_6$	0,0075	0,229			
	CaO	0,0027	0,082			
	MgO	Spuren	Spuren			
	Summa	0,0780	2,380			
HFl	K_2O	0,0004	0,014			
	Na_2O	0,0266	0,815			
	H_2O	0,0319	0,976			
	Summa	3,2824	100,336			

Die mikroskopische Untersuchung der Gesteine, welche ebenfalls zur Durchführung gelangte, ergab folgendes Resultat:

Die Präparate wurden in der gewöhnlichen Weise dargestellt mit Smirgel auf Glasplatten geschliffen und aufgekittet mit Canadabalsam.

Ich konnte in keinem der Gesteine bei der Untersuchung im polarisirten Licht irgend ein unzersetztes Silicat finden. Die schiefrigen Zwischenlagen waren sehr schwer zu präpariren, da sie durch ihren hohen Kohlenstoffgehalt kaum durchsichtig erhalten werden konnten. Ich versuchte durch grobes Pulverisiren nach Entfernung der Carbonate mit verdünnter Essigsäure die kohligen Bestandtheile mechanisch durch Schlemmen zu entfernen, aber der Rückstand war ebenso undurchsichtig als vorher, auch ein Behandeln mit verdünnter Kalilauge konnte die organischen Beimengungen weder entfernen, noch durchsichtiger machen. So weit nun die geschliffenen Präparate zur Untersuchung geeignet waren, konnte ich hier im krystallinischen Zustande nichts als kohlensauren Kalk und Quarzkörnchen entdecken. Bei einem Schliffe senkrecht zur Schieferung zeigte sich der Kalk in einzelnen Lagen getrennt durch kohlige und thonige Substanzen, diese Lagen bewirken hier die Schieferung.

Dieses Stück war übrigens besonders kalkreich. Es zeigen nämlich diese Schiefer eine ganz ungleiche Zusammensetzung, was sich äusserlich schon daran zu erkennen gibt, dass sie theilweise sehr hart, theilweise wie Kohle zwischen den Fingern zerreiblich sind. An den harten Stellen tritt meist knollige Anschwellung ein und diese Knollen sind sehr reich an kohlensaurem Kalk.

Was mich am meisten wunderte, war, dass ich in keinem Präparate auch nur ein Glimmerblättchen zu finden vermochte. Was die Herstellung der Kalkpräparate betrifft, so ist diese eine bedeutend leichtere wegen der gleichmässigen Zusammensetzung und Festigkeit derselben. Sie erwiesen sich fast durchweg ziemlich feinkörnig und von gleicher Grösse des Kornes. Mit Ausnahme der Ausfüllung organischer Reste und einiger Spalten ist er durch seine ganze Masse ziemlich gleichmässig grau oder roth gefärbt.

Was die graue Färbung anlangt, so möchte ich auf eine Notiz des Dr. Laible mich beziehen, in welcher die Behauptung Petzold's (Journ. f. Chem. 54. Bd. 63) gegenüber Göbel, dass das färbende Princip der palaeolithischen Kalke vorzüglich organische Substanz sei, bestätigt wird.

Göbel hatte nachzuweisen versucht, dass Schwefelkies die dunkle Färbung hervorbringe (Arch. f. Nat. f. Livl., Ehstl., Kurl. I. Serie, Bd. I. Dorpat 1854). Weder Laible noch ich konnten bei den Analysen erhebliche Mengen Schwefel finden, während Kohletheilchen nach der Behandlung mit Säuren genug im Rückstand blieben, um eine Färbung zu erklären.

Die übrigen Beimengungen bestehen in amorphen, unregelmässig zerstreuten Körnchen von Eisenoxyd und Thonerde und in splittrigen, scharfkantigen Quarzkörnchen.

Die Behauptung A. v. Jeostranzeff's (Min. Mitthlgn. von Tschermak 1871), dass die Zwillingsstreifung in den Kalkspathkörnchen ein Vorliegen von Magnesit ausschlösse, da der Magnesit keine Zwillingsstreifung zeige, kann ich mit Dr. Laible nicht gelten lassen, da ich wie jener nur bei wenigen grösseren Kalkspathkörnern eine Zwillingsstreifung bemerkte und demnach Magnesitsubstanz in überwiegender Menge haben müsste, was die Analyse gegentheilig entschied.

Was den palaeontologischen Charakter der Gesteine betrifft, so fand ich die rothen Kalke von Kirchgattendorf sehr reich an Klymenien, die sich schon beim Durchschlagen mit dem Hammer z. Th. als erbsen- bis bohnengrosse kugliche Kerne herausschälen und beim Durchschleifen als solche erkennen lassen.

Merkwürdiger Weise konnte ich in den direct darüber lagernden grauen Kalken aus demselben Bruche keine Klymenien finden.

Die dunkelgrauen Kalke von Trogenau sind durch ihren Reichthum an Foraminiferenschalen, deren man auf jedem Präparate aus den verschiedenen Lagen des Bruches immer mehrere findet und an Productusarten ausgezeichnet und bestimmen dadurch ihr entschieden jüngeres Alter. Die zwischen diesen Kalken lagernden Schiefer lassen aber keine Spuren von Foraminiferen erkennen, was auch Gümbel (geogn. Beschr. d. Fichtelgeb. 1879 S. 298) ebenfalls erwähnt.

Was nun den Vergleich der älteren Silurkalke Norwegens und Böhmens in Bezug auf ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure mit den jüngeren Devon- und Kulmkalken des Fichtelgebirgs betrifft, so sind die Grenzen so schwankend, dass ich auf ein näheres Eingehen verzichte wegen der Erfolglosigkeit eines derartigen Vergleiches.

Schon Professor Pfaff hat in einer Arbeit über Kalke und Dolomite der verschiedensten Formationen darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit der Kalke aus den verschiedenen Formationen, ja der denselben Formationen angehörigen Kalke in sehr weiten Grenzen sich bewege.

Irgend ein Schluss aus diesen Resultaten auf das Alter der Gesteine ist also, wie ich Eingangs schon erwähnte, nicht möglich.

Als Grenzwerthe des Gehaltes an kohlensaurem Kalk fand Laible für seine Silurkalke von Norwegen 38,5 — 49,7 %,
für die böhmischen 42,0 — 96,3 %.

Die grosse Differenz in dem Gehalte an kohlensaurem Kalk von 38,5 — 96,3 beruht in der angeführten Arbeit darauf, dass Laible eine Anzahl kalkhaltiger Schiefer mit in die Vergleichsreihe aufnahm, die aber nach meiner Ansicht besonders aufgeführt sein sollten.

An Magnesia erhält er für die norwegischen 1,6 — 3,7 %,
für die böhmischen 1,2 — 6,9 %.

Von Devonkalken ist bei Gümbel eine Analyse des Herrn Dr. Schwager von Knoten aus dem rothen Kalk von Unterehesberg angeführt (Gümbel, B. d. F., S. 277). Er erhält unlöslich in Salzsäure 22,03 %. Die Lösung in HCl enthält 4,15 % Fe_2O_3 — 0,64 % MnO — 0,52 % MgO 40,38 % CaO — 31,97 CO_2, also 72,35 kohlensauren Kalk, während meine Analysen aus dem Devonkalk und dem ganz benachbarten Kulmkalk als Grenzwerthe für kohlensauren Kalk 85,2 — 93,8 ergeben, Magnesia aber in quantitativ bestimmbarer Menge nicht enthalten.

Auffallend ist bei den von mir analysirten Kalken das fast gänzliche Fehlen von Magnesia, ein Umstand, der der Annahme der Bildung dieser Kalke durch Organismen günstig wäre, wofür auch bei den Kulmkalken die Anhäufung von Foraminiferenschalen spräche.

Zu einigem Nachdenken gibt auch die Reinheit der Kulmkalke (92,09 % CO_3Ca) trotz der abwechselnden Einlagerung von Schiefern und die verhältnissmässig scharfe Abgrenzung der schiefrigen Zwischenlagen gegen die Kalkbänke Anlass.

Die Kalkbänke sind von ziemlicher Mächtigkeit. Die Einlagerung der schiefrigen Masse ist keineswegs eine regelmässige, so

dass zwischen Bänken von gleicher Dicke immer in gleicher Abwechslung diese Schiefer auftreten. An eine Einschwemmung durch regelmässig wiederkehrende Fluthen ist also kaum zu denken.

Die Schiefer selbst sind nicht reine Thonschiefer, sondern zeigen einen Gehalt von kohlensaurem Kalk von 35,25 % und zwar schliessen sie, ähnlich den benachbarten Lehestener Dachschiefern, an den Uebergangsstellen der Kulmkalke am älteren Gebirgsrande in die schiefrigen Bildungen knollige Kalkconcretionen ein, die an verschiedenen Stellen verschieden reichlich, dem Schiefer ein festeres Gefüge geben, während er da, wo diese Concretionen fehlen, sich mit den Fingern zerreiben lässt.

Der hohe Kalkgehalt dieser Schiefer lässt darauf schliessen, dass die Ausscheidung des Kalkes neben dem Niedersetzen mechanisch eingeschwemmter Thone seinen Fortgang nahm, während die unregelmässig wiederkehrende Einlagerung dieser Schieferschichten, die, nebenbei bemerkt, auch reichliche Pflanzenabdrücke enthalten, vielleicht durch abwechselnde Communication eines benachbarten thonigen Beckens mit dem Kalk absondernden Becken sich erklären liesse, oder durch ungewöhnlich starke Bewegungen auf dem Meeresgrunde selbst, wodurch die mehr an den flachen Ufern abgesetzten mechanisch ausgeschiedenen Theilchen aufgerührt und weiter in die hohe See geführt wurden. Auch ist das plötzliche Verschwinden und Wiederauftauchen von Foraminiferen merkwürdig und lässt auf besondere Eingriffe in die ruhige Entwicklung dieser Schichten schliessen. Der Umstand, dass die Schiefer viel magnesiareicher als die Kalke sind, würde vielleicht die Annahme zulassen, dass die Zersetzung der ursprünglichen Silicate so weit fortgeschritten war, dass eine chemische Absetzung der gelösten Kalkcarbonate vor sich gehen konnte, die Magnesiasilicate dagegen mechanisch suspendirt in noch unverändertem Zustand eingeschwemmt wurden.

Schliesslich möchte ich noch auf den hohen Gehalt dieser Schiefer an Alkalien aufmerksam machen und das merkwürdige Verhältniss zwischen Natron und Kali von 4,8 : 2,6 %, während doch sonst das Kali vorwiegend zu sein pflegt.

Vergleiche ich nämlich dieses Alkaliverhältniss mit dem Alkaligehalt einer Reihe von Analysen des benachbarten Lehestener Dachschiefers, welche von Dr. Mander ausgeführt und von Oberbergdirector von Gümbel (G., B. d. F., Seite 287) citirt wurden, so gibt sich eine auffallende Aehnlichkeit zu erkennen.

Dr. Mander analysirte:

1. Spaltbare Thonschiefer mit organischen Einschlüssen, von blättrigem Bruch und mittlerer Festigkeit aus dem Dachschieferbruch Kiesslich bei Lehesten.
2. Desgleichen wie 1., nur wenig heller.
3. Desgleichen in festen Platten von dunkelschieferblauer Farbe, aus dem alten Bruche.
4. Dünne Platten mit weissen Adern gestreift, sehr gut spaltbar, von grauer Farbe, jedoch schon in Verwitterung begriffen, an den Klüften aus dem alten Bruche.
5. Kleine, lockere, sehr zerreibliche Stücke, grau, in der Verwitterung weit fortgeschritten, die innere Masse jedoch noch fest, aus dem alten Bruche.
6. Schieferplatte von bedeutender Festigkeit und dunkelblauer Farbe, aus dem alten Bruche.
7. Schwartenschiefer, dünne, feste Platte von hellgrauer Farbe.
8. Schieferplatte, seit 1563 auf dem Dache der Feste Heldburg gelegen, ohne Spuren von Verwitterung zu zeigen.

Er fand in diesen Schiefern folgendes Verhältniss von Kali und Natron:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kali:	1,266	1,722	1,033	1,063	1,753	1,11	1,588	1,328
Natron:	3,566	3,844	3,545	0,391	2,950	2,60	3,572	2,372

Also fast durchgehends einen bedeutend höheren, ja 2 bis 3fach so hohen Gehalt an Natron als an Kali.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse in den von mir untersuchten Zwischenlagen.

Der bedeutend höhere Gehalt an Kalkcarbonat lässt eine Vergleichung der übrigen Bestandtheile nicht zu, doch glaube ich, dass diese Verwandtschaft mit den Lehestener Dachschiefern nicht ohne Bedeutung ist.

Zum Schlusse wurde auch die Prüfung dieser Kalke auf schwere Metalle vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurden natürlich grössere Mengen der Gesteine pulverisirt, mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt und der unlösliche Theil mit Fluorammonium und conc. Schwefelsäure aufgeschlossen. Um etwa gebildetes schwefelsaures Blei in Lösung zu bekommen, wurde der Rückstand, der aus organischer Substanz und Quarz bestand, mit ammoniakalischem weinsauren Ammoniak digerirt und das Filtrat zur übrigen Lösung gegeben. Die beiden angesäuerten Lösungen wurden mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und beide Niederschläge auf dem Filter vereinigt.

Darauf wurde der Niederschlag mit Schwefelammonium behandelt, welche Lösung weder Sb, As, noch Sn erkennen liess.

Der in Schwefelammonium unlösliche Theil wurde darauf mit conc. Salpetersäure gelöst. Der Filterrückstand wurde übrigens auch hier wieder mit weinsaurem Ammoniak behandelt und mit H_2S gefällt, um auf Blei zu prüfen.

Die salpetersaure Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, das Filtrat hievon mit einigen Tropfen HCl versetzt, nachdem es fast völlig eingedampft war. Es fand sich kein Silber, wohl aber trat beim Eingiessen der conc. Lösung in Wasser zuerst eine milchige Trübung ein und setzte sich nach 24 Stunden ein weisser Niederschlag von Wismuthoxychlorid ab. Das mit Cyankalium versetzte Filtrat gab mit H_2S kein Cadmium, dagegen war in allen Fällen Kupfer nachweisbar.

Nun wurde das Filtrat des ursprünglichen H_2S Niederschlags mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Die ausgewaschenen Schwefelmetalle wurden einer eingehenden Prüfung unterzogen, wobei sich Co, Ni neben Eisen erkennen liess.

Ich fand bei diesen Versuchen:

Rother Kalk von Kirchgattendorf.

Cu quantit. bestimmbar.

Co Spuren.

Im grauen Kalke von Kirchgattendorf:

	I. in 54 Gr.	II. in 69 Gr.
Cu	quantit. bestimmbar	ebenso wie in I
Bi	Spuren	Spuren
Pb	Spuren	Pb Spuren
Co	Spuren	Co Spuren
Ni	0	Spuren.